

B4

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-251092

(43)Date of publication of application : 28.09.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
H01M 8/12

(21)Application number : 04-045830

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1992

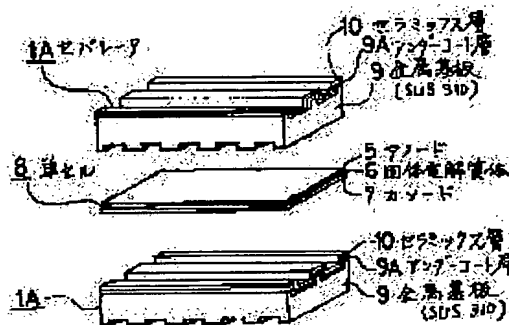
(72)Inventor : IWATA TOMOO

## (54) SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent time oxidation of a separator comprising a heat-resistant alloy by providing a ceramics layer through an undercoating layer on a metallic substrate to form a separator.

**CONSTITUTION:** A solid electrolyte type fuel cell has alternately laminated single cells 8 and separators 1A. The single cell is provided on its two major surfaces of solid electrolytic bodies with a cathode 7 and an anode 5. The separator 1A is formed by thermally spraying a ceramics layer 10 at one major surface of a metallic substrate 9 through an undercoating layer 9A. An oxidant gas is passed through the thermally sprayed ceramics surface to diffuse the oxidant gas into the cathode 7. Providing the ceramics layer on the surface of a heat-resistant metal prevents its oxidation. Providing the undercoating layer 9A prevents the peeling of the ceramics layer 10 caused by a difference in coefft. of thermal expansion between the metallic substrate 9 and the ceramics layer 10.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-251092

(43)公開日 平成 5 年(1993) 9 月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	B	9062-4K		
8/12		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数15(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-45830

(22)出願日 平成 4 年(1992) 3 月 4 日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

(72)発明者 岩田 友夫

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

富士電機株式会社内

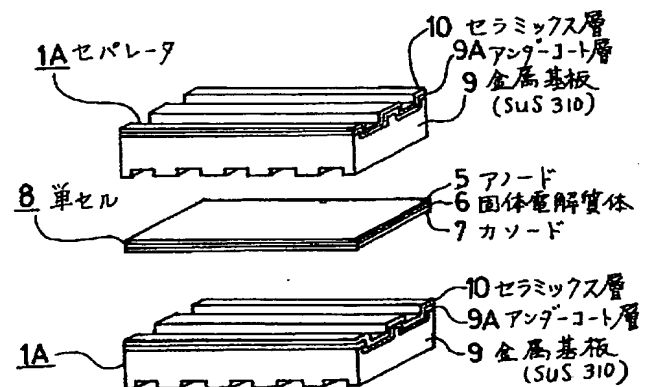
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】セパレータの金属基板が酸化しないようにして信頼性に優れた固体電解質型燃料電池を得る。

【構成】金属基板 9 にアンダーコート層 9 A を介してセラミックス層 1 0 を設けてセパレータを作る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】交互に積層された単セルとセパレータを有し、単セルは固体電解質体の二つの主面にカソードとアノードとをそれぞれ配したものであり、セパレータはアンダーコート層を介して金属基板の一主面にセラミックス層を溶射してなり、このセラミックス溶射面に酸化剤ガスを通流させ前記カソードに酸化剤ガスを拡散させるものであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】請求項1記載の燃料電池において、固体電解質体はイットリアで安定化したジルコニアであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項3】請求項1記載の燃料電池において、固体電解質体は8モル%イットリアで安定化したジルコニアであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項4】請求項1記載の燃料電池において、カソードはランタン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項5】請求項1記載の燃料電池において、カソードはBサイト元素がクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルまたはバナジウムであるランタン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項6】請求項1記載の燃料電池において、カソードはアルカリ土類金属元素がドーブされるとともにBサイト元素がクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルまたはバナジウムであるランタン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項7】請求項1記載の燃料電池において、金属基板はニッケルクロム系耐熱合金、コバルトクロム系耐熱合金、SUS310またはインコネル600であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項8】請求項1記載の燃料電池において、アンダーコート層は溶射材用ニッケルクロム合金もしくはコバルトクロム合金であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項9】請求項8記載の燃料電池において、ニッケルクロム合金の組成がNi-80, Cr-20であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項10】請求項8記載の燃料電池において、コバルトクロム合金の組成がCo-80, Cr-20であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項11】請求項1記載の燃料電池において、セラミックス層はBサイト元素がマンガンであるランタン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項12】請求項1記載の燃料電池において、セラミックス層はアルカリ土類金属元素がドーブされるとともに、Bサイト元素がマンガンであるランタン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項13】請求項6または12記載の燃料電池において、アルカリ土類金属元素はストロンチウムまたはカルシウムであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項14】請求項1記載の燃料電池において、セラミックス層は単一の層であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項15】請求項1記載の燃料電池において、アンダーコート層とセラミックス層の熱膨張係数の差が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は固体電解質型燃料電池のセパレータに係り、特に金属を用いるセパレータの構成に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は電解質にジルコニア酸素イオン導電体を用い、800～1000℃の高温で電池を作動させる。そのために高い効率でかつ高出力の発電が期待され、燃料の改質や電解質のメンテナンスも不要で近年、その研究開発が盛んに行われるようになった。

【0003】固体電解質型燃料電池は構造的に円筒型、平板型、一体型に大別されるが、いずれの型も燃料ガスと酸化剤ガスを分け隔てる何らかの隔壁が必要であり、円筒型ではそれはインターコネクターと称され、また平板型および一体型ではセパレータと称される。これらの隔壁すなわちインターコネクターあるいはセパレータは800～1000℃近辺の高温の還元性雰囲気または酸化性雰囲気のいずれに対しても化学的に安定であること、かつガス不透過性で優れ電子伝導性にも優れることが必要である。

【0004】現在までに実用化もしくは検討がなされているこれらの材料には、セラミックスではペロブスカイトであるランタンクロマイト複酸化物があり、また金属では耐熱合金が提案されている。ランタンクロマイトはウエスティングハウス社の円筒型セルにおいてEVD法(Electro Chemical Vapor Deposition Method)によりインターコネクターとして用いられている。EVD法にてインターコネクターを形成している理由はガス不透過性に優れる緻密なインターコネクターが形成できるためである。インターコネクターが緻密であることが要求されるのは、燃料ガスと酸化剤ガスのクロスリークを防止するためである。ランタンクロマイトはまた平板型あるいは一体型のセパレータにも用いることが検討されている。しかし、この場合、円筒型のようにEVD法にてセパレータを形成するのは極めて技術的に困難とされている。

【0005】そこでランタンクロマイトの板をセパレー

タに用いたり、あらかじめ形成した電極基材にランタンクロマイトを溶射してセパレータを形成する方法が検討されている。図3は従来の平板型燃料電池を示す分解斜視図である。ランタンカルシウムクロマイト $\text{La}_{0.8}\text{-Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ からなるセパレータ1と、アノード5、固体電解質体6、カソード7からなる単セル8が交互に積層される。アノード5に接するセパレータ1の溝2には燃料ガスが流され、カソード7に接する溝3には酸化剤ガスが流される。

【0006】一方耐熱合金をセパレータに用いる試みも多くなされるようになった。例えばニッケルクロム合金が提案されている。耐熱合金からなるセパレータは導電性や機械的強度に優れるうえガス不透過性であり、大面積のものも容易にできる長所がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、耐熱合金をそのままセパレータに用いる場合、アノード側では還元性ガスが供給されるので腐食等の問題を生じないが、カソード側においては酸化剤ガスによって耐熱合金表面が酸化され合金の導電性が低下してセパレータとしての機能がなくなるという問題があった。

【0008】この発明は上述の点に鑑みてなされ、その目的は耐熱合金からなるセパレータの酸化を防止して、信頼性に優れる固体電解質型燃料電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば交互に積層された単セル8とセパレータ1Aとを有し、単セルは固体電解質体の二つの主面にカソード7とアノード5をそれぞれ配したものであり、セパレータはアンダーコート層を介して金属基板の一主面にセラミックス層10を容射してなり、このセラミックス溶射面に酸化剤ガスを通流させ前記カソードに酸化剤ガスを拡散させるものである、とすることにより達成される。

【0010】

【作用】耐熱金属の表面にセラミックス層を設けるとその酸化が防止される。またアンダーコート層を設けることにより金属基板とセラミックス層との熱膨張係数の差によるセラミックス層の剥離が防止される。

【0011】

【実施例】次にこの発明の実施例を図面に基いて説明する。図1はこの発明の実施例に係る固体電解質型燃料電池を示す分解斜視図である。ニッケルとイットリア安定化ジルコニアのサーメット（ニッケルを体積で40～50%を含む）からなるアノード5と、8モル%イットリ

ア $\text{Y}_2\text{O}_3$ を固溶させたジルコニアからなる固体電解質体6と、ランタンストロンチウムマンガンナイト $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ からなるカソード7により単セル8が構成される。SUS310からなる金属基板9と、アンダーコート層9Aとセラミックス層10とからセパレータ1Aが構成される。セラミックス層10はセパレータ1Aの酸化剤ガスを通流させる主面に設けられる。セラミックス層10はプラズマ溶射法で形成される。セラミックス層の溶射に先立って、ニッケルクロム合金（組成はNi-80, Cr-20）もしくはコバルトクロム合金（組成はCo-80, Cr-20）がアンダーコート層9AとしてSUS310の耐熱合金上に100 $\mu\text{m}$ 溶射される。アンダーコート層の熱膨張係数はそれぞれ温度25～1000℃の範囲でニッケルクロム合金の場合およそ $(13\sim14)\times10^{-6}/^\circ\text{C}$ でありコバルトクロム合金ではそれよりもやや小さいがほぼ同じである。

【0012】セラミックス層のセラミックス原料としてランタン系ペロブスカイト複酸化物であるランタンストロンチウムマンガンナイト $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ とランタンカルシウムマンガンナイト $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ とが用いられた。熱膨張率はそれぞれ温度25～1000℃の範囲ではほぼ同じ値の $(13\sim14)\times10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。この熱膨張率は焼結度94～96%における値である。各セラミックスは2mm×2mm×10mmの角柱の状態に切り出され熱膨張率の測定が行われた。ニッケルクロム合金（組成はNi-80, Cr-20）とコバルトクロム合金（組成はCo-80, Cr-20）の各アンダーコート材粉末は異なるフィーダに各フィーダの原料送り量を調節して、各組成の原料をプラズマ溶射した。本実施例では各組成の原料を単独で溶射したがもちろん各フィーダの原料送り量を調節して、混合して溶射するのによい。同じようにランタンストロンチウムマンガンナイトとランタンカルシウムマンガンナイトの各造粒粉は異なるフィーダに各フィーダの原料送り量を調節して、各組成の原料をプラズマ溶射した。同様に本実施例では各組成の原料を単独で溶射したがもちろん各フィーダの原料送り量を調節して、混合して溶射するのによい。セラミックス層の厚さは200 $\mu\text{m}$ の緻密な層である。セラミックス層およびアンダーコート層の熱膨張係数はほぼ同一値の $(13\sim14)\times10^{-6}/^\circ\text{C}$ であり、セラミックス層の剥離が防止されている。

【0013】なおアンダーコート層とセラミックス層の組み合わせは次の四通りである。

【0014】

【表1】

NO.	アンダーコート層	セラミックス層
1	Ni-80, Cr-20	$\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$
2	Ni-80, Cr-20	$\text{La}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{MnO}_3$
3	Co-80, Cr-20	$\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$
4	Co-80, Cr-20	$\text{La}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{MnO}_3$

アンダーコート層、セラミックス層のプラズマ溶射は次の条件で行われた。

【0015】出力： 30～100KW

ガス： アルゴン-ヘリウム混合ガス

距離： 5～50cm

角度： 0～45度

トラバース速度： 1～10mm/s

粉体供給速度： 10～30g/min.

四通りの組合せで得られたセパレータを用い、セルを組立て、耐酸化試験およびヒートサイクル試験を行った。耐酸化試験は200℃/hの速度で温度の上昇、下降を行い、1000℃の温度で1000h保持してセラミックス層の剥離または特性の劣化の有無を調べた。またヒートサイクル試験は室温と1000℃の温度の間を200℃/hの速度で上下降し、それぞれの温度で1h保持するサイクルを20回くり返してセラミックス層の剥離または特性の劣化の有無を調べた。

【0016】いずれの組合せのセパレータを用いた試験においてもセラミックス層の剥離は観測されず、また特性の劣化もなかった。図2は耐酸化試験後における燃料電池の代表的な電流電圧特性21を従来の特性22と対比して示す線図である。この特性は20個のセルを積層して得た特性の1セルあたりの平均特性である。

【0017】なおこれはNO.1の組合せ、つまりアンダーコート層がNi-80, Cr-20、セラミックス層が $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ のセパレータを用いたときの特性であるが、他の組合せのときも図2とほぼ同様の特性を得ている。従来の電池はセパレータであるSUS301にセラミックス層を設けていないので表面酸化がおり、抵抗分極が大きい。これに対し、本発明のセパレータ1Aにおいてはアンダーコート層9Aおよび緻密なセラミックス層10を有するので金属基板9であるSUS310の表面酸化が防止されると同時にセラミックス10の剥離が防止

され、5000h後においても初期特性と大差ない電流電圧特性が観測される。

【0018】なお耐熱金属はSUS310の他、ニッケル-クロム系耐熱合金、コバルト-クロム系耐熱合金、インコネル600等も用いることができる。

【0019】

【発明の効果】この発明によれば、単セルとセパレータとを有し、単セルは固体電解質体の二つの主面にカソードとアノードとをそれぞれ配したものであり、セパレータはアンダーコート層を介して金属基板の一主面にセラミックス層を溶射してなり、このセラミックス溶射面に酸化剤ガスを流通させ前記カソードに酸化剤ガスを拡散させるものであるので、金属基板表面はセラミックス層によって保護され、酸化されることなく、またアンダーコート層により金属基板とセラミックス層との剥離が防止され、表面酸化あるいは剥離にともなう抵抗分極の増大が防止され、信頼性に優れた固体電解質型燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る固体電解質型燃料電池を示す分解斜視図

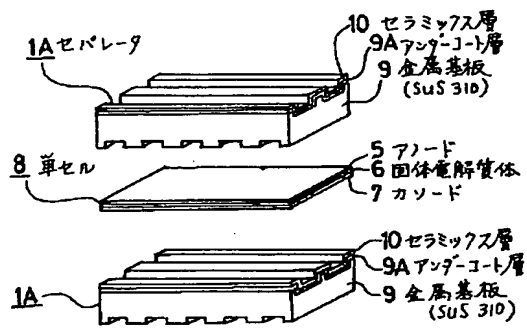
【図2】この発明の実施例に係る燃料電池の電流電圧特性21を従来の電池の特性22と対比して示す線図

【図3】従来の固体電解質型燃料電池を示す分解斜視図

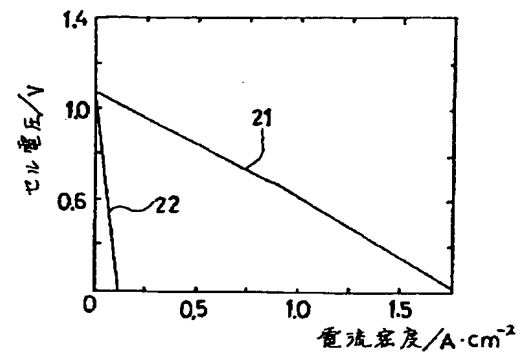
【符号の説明】

- 1A セパレータ
- 5 アノード
- 6 固体電解質体
- 7 カソード
- 8 単セル
- 9 金属基板
- 9A アンダーコート層
- 10 セラミックス層

【図1】



【図2】



【図3】

